

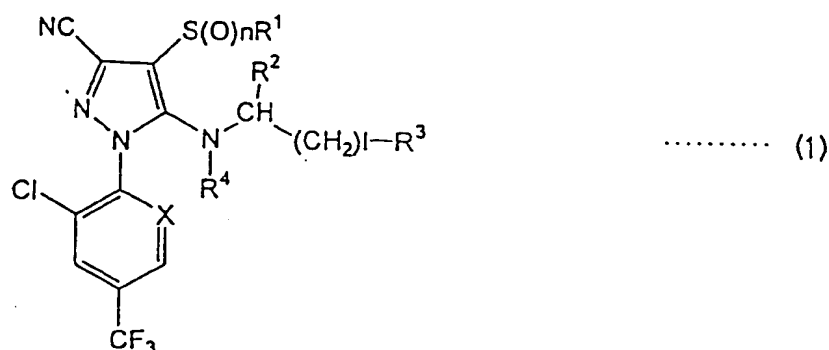
PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07D 231/44, 401/12, 403/12, 405/12, 409/12, 417/12, 231/38, A01N 43/56	A1	(11) 国際公開番号 WO98/45274 (43) 国際公開日 1998年10月15日(15.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01582 (22) 国際出願日 1998年4月6日(06.04.98) (30) 優先権データ 特願平9/87916 1997年4月7日(07.04.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 奥井周子(OKUI, Shuko)[JP/JP] 興村伸夫(KYOMURA, Nobuo)[JP/JP] 福地俊樹(FUKUCHI, Toshiaki)[JP/JP] 田中 健(TANAKA, Ken)[JP/JP] 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa, (JP)	(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: PYRAZOLE DERIVATIVES, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, INTERMEDIATES, AND PEST CONTROL AGENT CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT (54) 発明の名称 ピラゾール誘導体、その製造法、中間体及びこれを有効成分とする有害生物防除剤 (57) Abstract 1-Aryl-3-cyano-5-(hetero)arylalkylaminopyrazole derivatives represented by general formula (1), a process for preparing the same, intermediates, and a pest control agent containing the same as the active ingredient, wherein R ¹ represents a C1 to C4 alkyl group or a C1 to C8 haloalkyl group; R ² represents a hydrogen atom or a C1 to C4 alkyl group; R ³ represents an aryl or heteroaryl group optionally substituted with a substituent selected from among a hydrogen atom, a hydroxyl group, a C1 to C4 alkyl group, a C1 to C8 haloalkyl group, a C1 to C4 alkoxy group, an optionally substituted phenoxy group, a C1 to C4 haloalkoxy group, a C1 to C4 alkylthio group, a C1 to C4 alkylsulfinyl group, a C1 to C4 alkylsulfonyl group, a halogen atom, a nitro group, and a cyano group; R ⁴ represents a hydrogen atom, a C1 to C4 alkyl group, or a C1 to C4 acyl group; X represents a nitrogen atom, or a carbon atom substituted with a halogen atom; and 1 and n are each independently any one of 0, 1 and 2. <div data-bbox="649 1302 1445 1701"><p style="text-align: right;">(1)</p></div>		

(57)要約

下記一般式(1)で表される1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体、その製造法、中間体及びこれを有効成分とする有害生物防除剤である。



上記式中、R¹はC1～C4のアルキル基またはC1～C8のハロアルキル基を示し、R²は水素原子またはC1～C4のアルキル基を示す。R³は、水素原子、水酸基、C1～C4のアルキル基、C1～C8のハロアルキル基、C1～C4のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C1～C4のハロアルコキシ基、C1～C4のアルキルチオ基、C1～C4のアルキルスルフィニル基、C1～C4のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基から選ばれる置換基で置換されていてもよい、アリール基またはヘテロアリール基を示す。R⁴は水素原子、C1～C4のアルキル基またはC1～C4のアシル基を示す。Xは窒素原子、または、ハロゲン原子で置換された炭素原子を示す。l、nはそれぞれ独立して0、1、2のうちいずれかを示す。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TC	タークス
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	JP	日本	PL	ポーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CZ	チェコ	KR	韓国	SD	スーダン		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ				

明細書

ピラゾール誘導体、その製造法、中間体及びこれを有効成分とする有害生物防除剤

5

技術分野

本発明は新規な 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリアルアルキルアミノピラゾール誘導体及びこれを有効成分とする農園芸用殺虫剤などの有害生物防除剤に関する。

10

背景技術

従来、農園芸分野では、各種害虫の防除を目的とした様々な殺虫剤が開発され実用に供されている。

また、殺虫活性を有するピラゾール系化合物としては、特開昭
15 63-316771号公報には5-(置換)アミノ-3-シアノ-1-フェニルピラゾール誘導体が開示されており、特開昭64-47768号公報には1-アリール-5-(ヘト)アリアルメチルアミノピラゾール誘導体が開示されており、特開平5-148240号公報には1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)ア
20 リールメチリデンイミノピラゾール誘導体が開示されている。

しかしながら、これらの農園芸用殺虫剤は、いずれも殺虫効果、殺虫スペクトラム及び安全性などの点において全てを満足すべきものではない。

さらに、近年、市販品に対して抵抗性を獲得した害虫の出現も
25 問題となっている。例えば、野菜、果樹、花卉、茶、ムギ類及びイネ等の栽培において、様々な型の農薬（例えば、有機リン系農薬等）に抵抗性を獲得した種類の害虫が各地で出現しており、これらの害虫に起因する各種害虫の防除が年々困難になっており、骨格の異なる新規農薬の出現が望まれている。

30 一方、ジチオカルバメート系やフタルイミド系農薬等の様に病

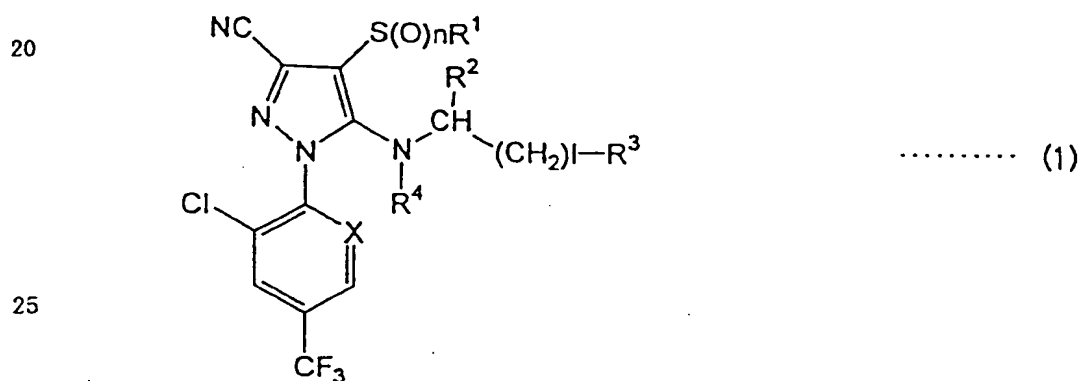
原菌や害虫が未だ抵抗性を獲得していない農薬もあるが、これらについては一般に施用薬量や施用回数が多く、環境汚染などの観点から好ましいものではない。

上記のように、殺虫効果が優れ、殺虫スペクトラムが広く、かつ安全性が高く、環境への悪影響が少ないという特徴を併せ持つ、新規な有害生物防除剤の開発が切望されている。

本発明は、殺虫効果が優れ、殺虫スペクトラムが広く、かつ安全性が高く、環境への悪影響が少ないという特徴を併せ持つ、新規な有害生物防除剤を提供することを目的としている。具体的には、上記の有用性を有する 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体を提供し、これらを効率よく合成する方法を提供するものである。

発明の開示

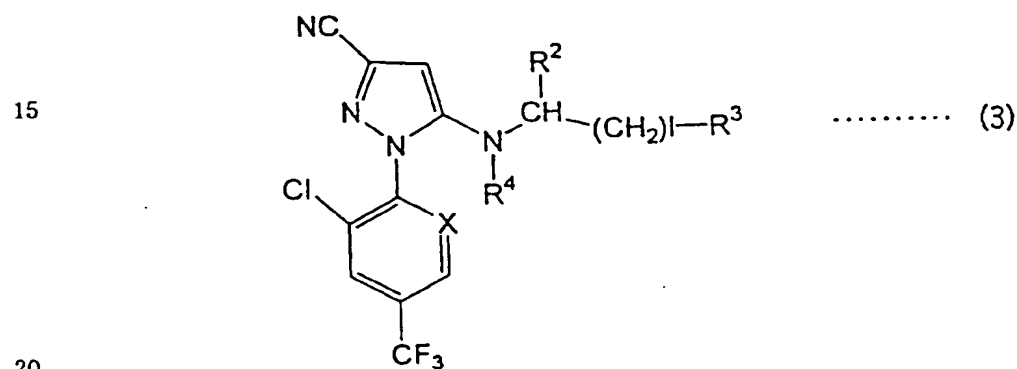
本発明者は上記の課題を解決すべく鋭意努力した結果、下記の式で示される新規なピラゾール化合物が上記の特徴を有する化合物であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明の要旨は、下記一般式(1)



(上記式中、R¹は炭素数1～4(以下“C1～C4”のごとく表示する。)のアルキル基またはC1～C8のハロアルキル基を示し、R²は水素原子またはC1～C4のアルキル基を示す。R

30

3 は、水素原子、水酸基、C 1 ～ C 4 のアルキル基、C 1 ～ C 8 のハロアルキル基、C 1 ～ C 4 のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C 1 ～ C 4 のハロアルコキシ基、C 1 ～ C 4 のアルキルチオ基、C 1 ～ C 4 のアルキスルフィニル基、C 1 ～ C 4 のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基から選ばれる置換基で置換されていてもよい、アリール基またはヘテロアリール基を示す。R⁴ は水素原子、C 1 ～ C 4 のアルキル基または C 1 ～ C 5 のアシル基を示す。X は窒素原子、または、ハロゲン原子で置換された炭素原子を示す。l、n はそれぞれ独立して 0、1、2 のうちいずれかを示す。) で表される 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体、その製造方法及び下記一般式 (3)



(上記式中、R²、R³、R⁴、X 及び l はそれぞれ前述の通りである。) で表される製造中間体、並びに、有害生物防除剤としての使用に存する。

25

本発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

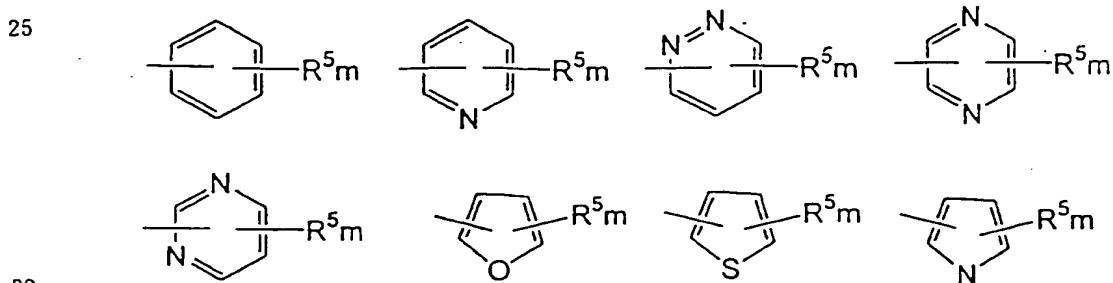
一般式 (1) で表される化合物の置換基 R¹ はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の C 1 ～ C 4 の直鎖も

30

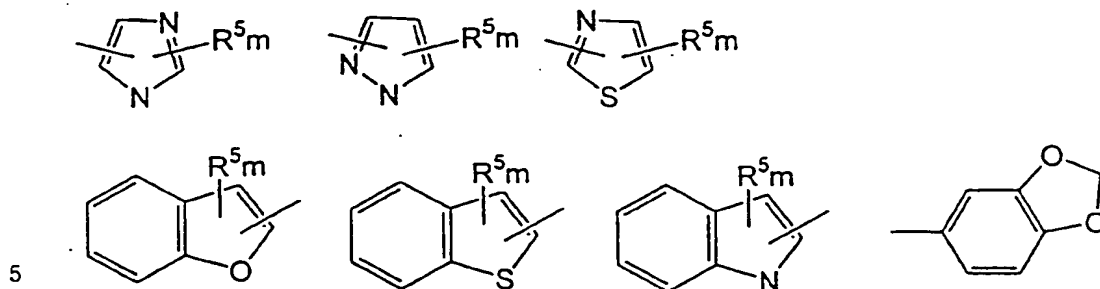
しくは分岐鎖アルキル基；またはジフルオロメチル基、トリフル
 オロメチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2、
 2、2-トリフルオロエチル基、2、2、2-トリクロロエチル
 基、3-クロロプロピル基、3-ブロモプロピル基、3、3、3
 5 ートリフルオロプロピル基、2、2、3、3-テトロフルオロプロ
 ピル基、2、2、3、3、3-ペンタフルオロプロピル基、2、
 2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロピル基、1、3-
 ジフルオロ-2-プロピル基、1、1、1、3、3、3-ヘキサ
 フルオロ-2-プロピル基、3、3、3-トリクロロプロピル基、
 10 4-クロロブチル基、4、4、4-トリフルオロブチル基、3、
 3、4、4、4-ペンタフルオロブチル基、5、5、5-トリフ
 ルオロペンチル基、6、6、6-トリフルオロヘキシル基等のC
 1～C 8の直鎖もしくは分岐鎖ハロアルキル基を示す。このうち
 好ましくは、C 1～C 4のアルキル基またはC 1～C 4のハロア
 15 ルキル基を示す。

R²は水素原子；またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、
 イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル
 基、t-ブチル基等のC 1～C 4の直鎖もしくは分岐鎖アルキル
 基を示す。このうち好ましくは、水素原子である。

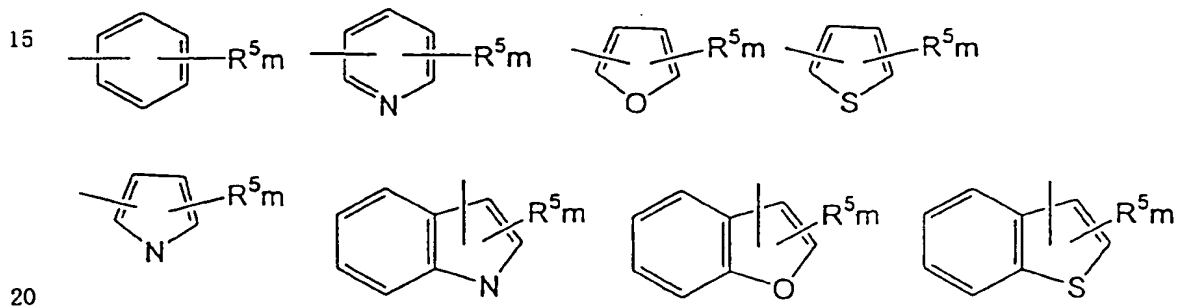
20 R³は、フェニル基、ナフチル基等のアリール基；または炭素
 数が3～8であり窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から任意に選
 ばれるヘテロ原子を1～3個含んでいるヘテロアリール基であ
 り、これらは下記置換基R⁵で任意に置換されていてもよい。具
 体的には、



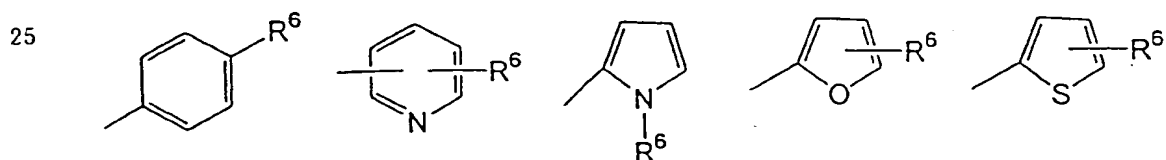
5



(式中 R^5 は、水素原子、水酸基、 $C1 \sim C4$ のアルキル基、 $C1 \sim C8$ のハロアルキル基、 $C1 \sim C4$ のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、 $C1 \sim C4$ のハロアルコキシ基、
 10 $C1 \sim C4$ のアルキルチオ基、 $C1 \sim C4$ のアルキルスルフィニル基、 $C1 \sim C4$ のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示し、 m は 0、1、2 のうちいずれかである。) が挙げられる。このうち好ましくは、



(式中、 R^5 及び m は前述の通りである。) であり、更に好ましくは



(式中 R^6 は、水素原子、水酸基、 $C1 \sim C2$ のアルキル基、 $C1 \sim C2$ のアルコキシ基、 $C1 \sim C2$ のハロアルコキシ基、 $C1$
 30

～C 2のアルキルチオ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示す。)である。

R⁵は水素原子；水酸基；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のC 1～C 4の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、3-クロロプロピル基、3-ブromoproピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 3-ジフルオロ-2-プロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基、4-クロロブチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、5-クロロペンチル基、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基等のC 1～C 8の直鎖もしくは分岐鎖ハロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のC 1～C 4の直鎖もしくは分岐鎖アルコキシ基；C 1～C 4のアルコキシ基またはC 1～C 4のアルキル基で置換されていてもよいフェノキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリクロロエトキシ基、3-クロロプロポキシ基、3-ブromoproポキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ基、2, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリ

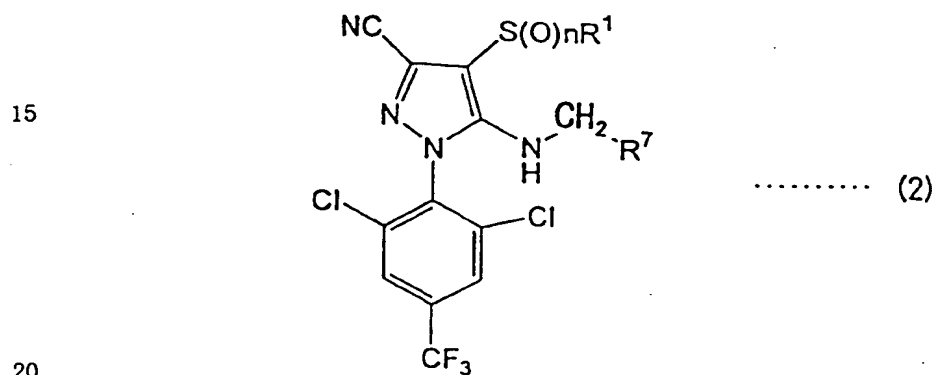
フルオロプロポキシ基、1、3-ジフルオロ-2-プロポキシ基、
1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、
3、3、3-トリクロロプロポキシ基、4-クロロブトキシ基、
4、4、4-トリフルオロブトキシ基、3、3、4、4、4-ペ
5 ンタフルオロブトキシ基等のC1～C4の直鎖もしくは分岐鎖
ハロアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピル
チオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチ
オ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基等のC1～C4
の直鎖もしくは分岐鎖アルキルチオ基；メチルスルフィニル基、
10 エチルスルフィニル基、n-プロピルスルフィニル基、イソプロ
ピルスルフィニル基、n-ブチルスルフィニル基、イソブチルス
ルフィニル基、sec-ブチルスルフィニル基、t-ブチルスル
フィニル基等のC1～C4の直鎖もしくは分岐鎖アルキルスル
15 フィニル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、n-ブ
ロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、n-ブチルス
ルホニル基、イソブチルスルホニル基、sec-ブチルスルホニ
ル基、t-ブチルスルホニル基等のC1～C4の直鎖もしくは分
岐鎖アルキルスルホニル基；ハロゲン原子；ニトロ基またはシア
20 ノ基を示す。このうち好ましくは、水素原子；水酸基；C1～C
4の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；C1～C4の直鎖もしくは
分岐鎖アルコキシ基；C1～C4の直鎖もしくは分岐鎖ハロアル
コキシ基；C1～C4の直鎖もしくは分岐鎖アルキルチオ基；ニ
トロ基；またはシアノ基である。

R⁶は、水素原子；水酸基；メチル基またはエチル基；メトキ
25 シ基またはエトキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメ
トキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2、
2、2-トリフルオロエトキシ基、2、2、2-トリクロロエト
キシ基等のC1～C2のハロアルコキシ基；メチルチオ基、エチ
ルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチル
30 チオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチル

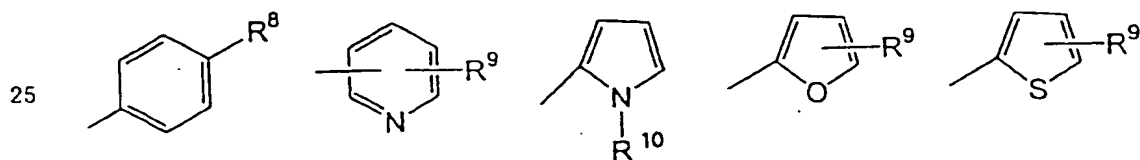
チオ基等の C 1 ~ C 4 の直鎖もしくは分岐鎖アルキルチオ基；ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示す。

R 4 は水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の C 1 ~ C 4 の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；またはメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、sec-ブチルカルボニル基、tert-ブチルカルボニル基等の C 1 ~ C 5 の直鎖もしくは分岐鎖アシル基を示す。このうち好ましくは水素原子、C 1 ~ C 4 の直鎖アルキル基、又は C 1 ~ C 4 の直鎖アシル基である。

本願化合物の中で好ましいものとしては、下記一般式 (2)



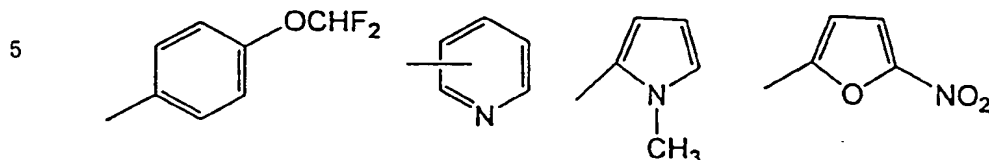
(上記式中 R ¹ 及び n は前述の通りであり、R ⁷ は



であり、R ⁸ は C 1 ~ C 2 のアルコキシ基、C 1 ~ C 2 のハロアルコキシ基、C 1 ~ C 2 のアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基であり、R ⁹ は水素原子、水酸基、C 1 ~ C 2 のアルコキシ

30

基、C 1～C 2のハロアルコキシ基またはニトロ基、R¹⁰はC 1～C 2のアルキル基を示す。)で表されるものであり、特に好ましくは、R⁷が、



のものである。

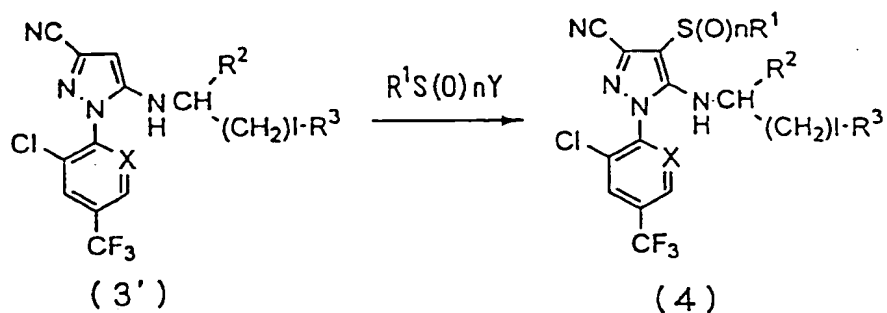
- 10 上記化合物の置換基R⁸としては、メトキシ基またはエトキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、2,2,2-トリクロロエトキシ基等のC 1～C 2のハロアルコキシ基；メチルチオ基またはエチルチオ基；ニ
15 トロ基；またはシアノ基を示す。

- R⁹は水素原子；水酸基；メトキシ基またはエトキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、2,2,2-トリクロロエトキシ基等のC 1～C 2のハ
20 ロアルコキシ基；またはニトロ基を示す。

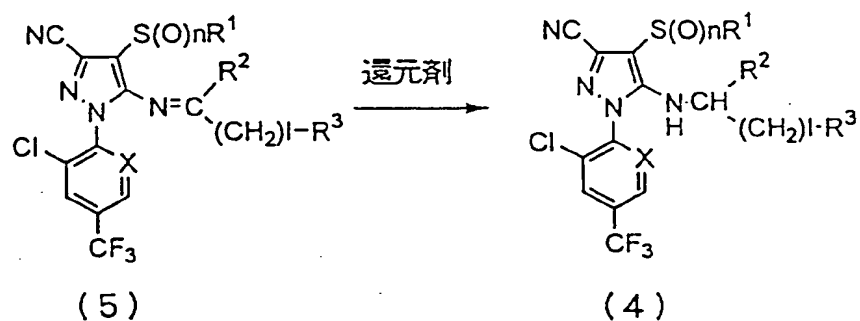
R¹⁰はメチル基またはエチル基を示す。

前記一般式(1)で表される本発明の化合物の製造方法としては、例えば下記反応式1～3を挙げることが出来る。

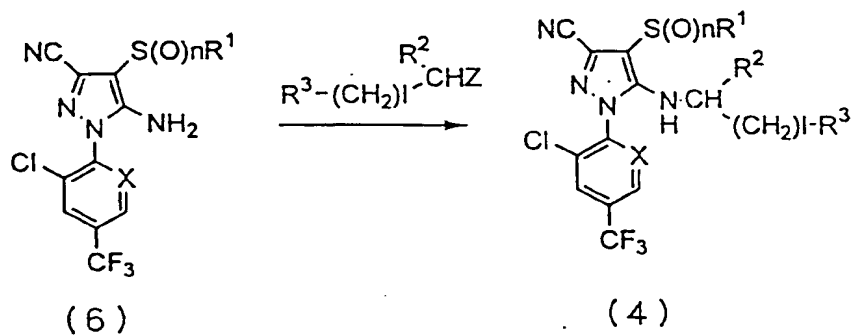
反応式 1



反応式 2



反応式 3



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 l 及び n は前述の通りであり、 Y はハロゲン原子、ヒドロキシル基又はその塩、あるいはジアルキルアミノ基であり、 Z はハロゲン原子、水酸基等の脱離基を示す。)

反応式 1 の方法は、一般式 (3) の化合物を $S(O)_n R^1$ 化することを特徴とする。

本反応においては、一般式 (3) の化合物と $R^1 S(O)_n - Y$ (式中、Y 及び n は前述の通りである。) を溶媒中、所により
5 塩基の存在下で、 $0^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 、好ましくは $0^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ にて反応を行う。

本反応の塩基としては、ジメチルアミン及びピリジン等のアミン化合物のトシレート又は塩酸塩、アルカリ金属の炭酸塩等、一般的に通常用いられる無機塩基が挙げられ、塩基の使用量としては、化合物 (3') に対して 0.5 ~ 2.0 モル当量、好ましくは 0.8 ~ 1.5 モル当量である。
10

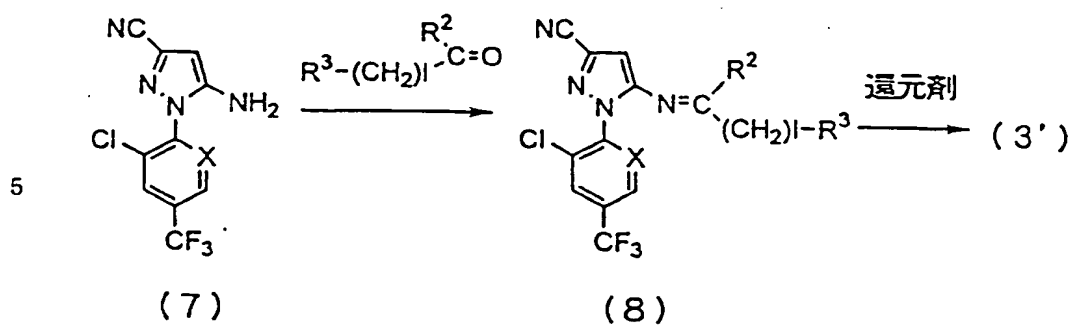
本反応に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素；アセトンまたはメチルエチルケトン等のケトン類；クロロホルムまたは塩化メチレン等のハロゲン
15 化炭化水素；テトラヒドロフランまたは N, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられる。

また、窒素原子の R^4 化反応は必要に応じて上記反応の前または後に行うことが出来る。例えば、化合物 (3') またはそのアルカリ金属誘導体と $R^4 Z$ (式中、Z はハロゲン原子、水酸基等の脱離基を示す。) を溶媒中、塩基の存在下または不存在下で、
20 $0^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ にて反応させることで、化合物 (3) を得ることが出来る。本反応における溶媒としては、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；クロロホルムまたは塩化メチレン等のハロゲン
25 化炭化水素；テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

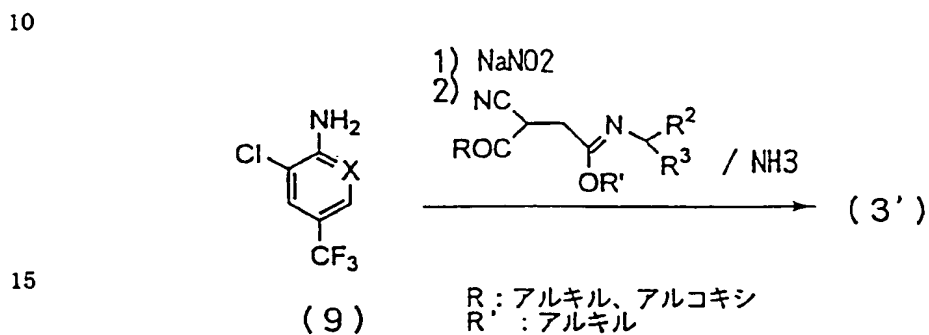
本反応における塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基またはアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

尚、一般式 (3) で表される化合物は、例えば下記反応式 4 ~ 7
30 に従って製造する事が出来る。

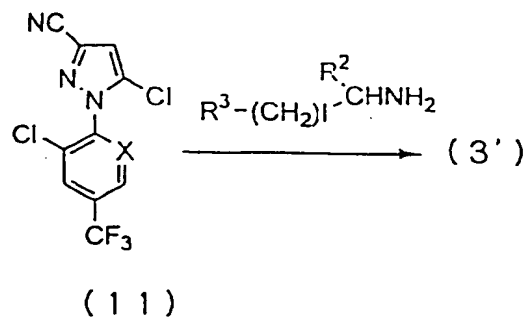
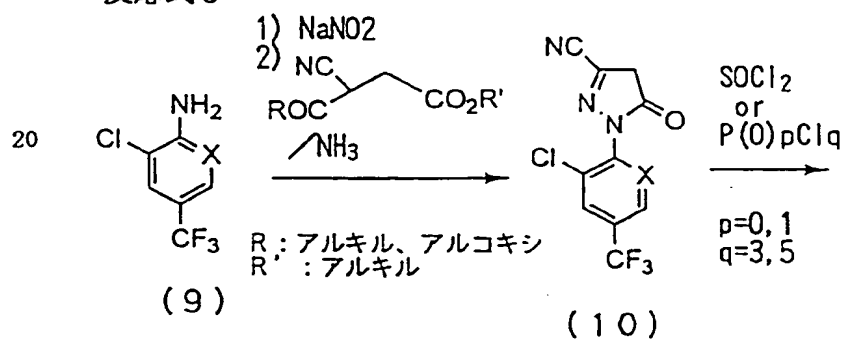
反応式 4



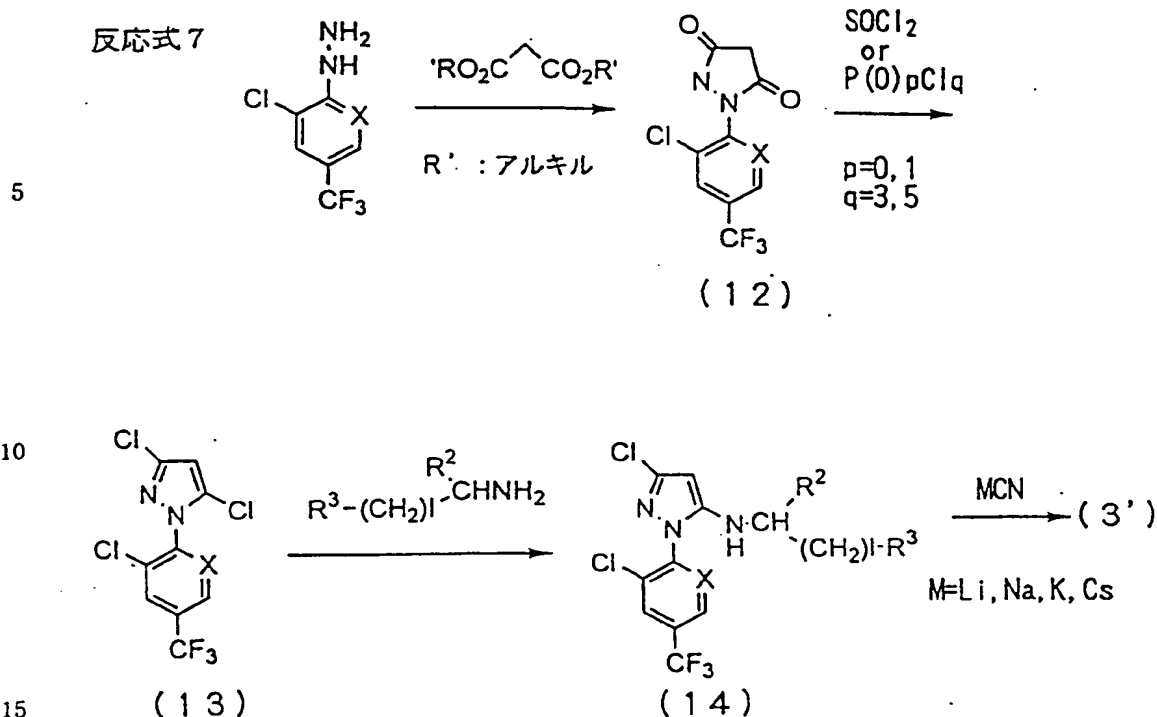
反応式 5



反応式 6



反応式 7



反応式 2 の方法は、一般式 (5) の化合物を還元剤によって還元することを特徴とするものである。

20 本反応においては、一般式 (5) の化合物に対して 0.2 ~ 5.0 モル当量、好ましくは 0.25 ~ 2.0 モル当量の還元剤を、溶媒の存在下又は不存在下で加え、 $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で反応させることが出来る。

25 本反応における還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化シアノホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウムまたは水素化リチウムアルミニウム等を用いることが出来る。

本反応で用いられる溶媒としては、ジエチルエーテル、ジオキサンもしくはテトラヒドロフラン等のエーテル類；またはメタノール、エタノールもしくはプロパノール等のアルコール類等の極性溶媒を用いることが出来る。

30

尚、一般式(5)で表される化合物は、例えば特開平5-148240に記載された方法によって製造する事が出来る。

反応式3の方法は、一般式(6)の化合物を(ヘト)アリールアルキル化することを特徴とするものである。(式中、Zはハロゲン原子、水酸基等の脱離基を示す。)

化合物(6)またはそのアルカリ金属誘導体と R^3R^2CHZ (R^2 、 R^3 及びZは前述の通りである。)を溶媒中、必要に応じて塩基の存在下、 $0^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ にて反応し、得ることが出来る。本反応における溶媒としては、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；クロロホルムまたは塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

本反応における塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基またはアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

一般式(1)で表される本発明の化合物は、農園芸用、衣食住関連または家畜・ペット用分野に於いて、節足動物(特にダニ類、昆虫類)、線虫類、蠕虫類もしくは原生動物などの有害生物防除剤として用いることが出来る。具体的には、セジロウンカ、トビイロウンカ、ヒメトビウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ、オオヨコバイ等のヨコバイ類、モモアカアブラムシ等のアブラムシ類等の半翅目；ハスモンヨトウ、ニカメイチュウ、コブノメイガ、コナガ等の鱗翅目；アズキゾウムシ等の鞘翅目；イエバエ、ネッタイシマカ、アカイエカ等の双翅目；直翅目の昆虫の卵および幼虫にて対して高い防除活性を有しているので、農園芸用の殺虫剤の有効成分として有用である。もっとも、本発明の化合物の防除対象となる昆虫は上記に例示したものに限定されることはない。

一般式(1)で表される本発明の化合物を農園芸用の殺虫剤として使用する場合には、単独でもよいが、当業界で汎用される農

薬補助剤を加えた組成物として用いるのが好ましい。農園芸用殺虫剤の剤型は特に限定されないが、例えば乳剤、水和剤、粉剤、フロアブル剤、細粒剤、粒剤、錠剤、油剤、噴霧剤、煙霧剤等の形態とすることが好適である。また、本発明の化合物の1種または2種以上を有効成分として配合することが出来る。

上記の農園芸用殺虫剤を製造するために用いられる農薬補助剤は、例えば、農園芸用の殺虫剤の効果の向上、安定化、分散性の向上等の目的で使用するものであり、具体的には、坦体（希釈剤）、展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、崩壊剤等が挙げられる。

液体坦体としては、水、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メタノール、ブタノール、グリコール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；メチルナフタレン：シクロヘキサン；動植物油；または脂肪酸等を挙げることが出来る。また、

個体坦体としてはクレー、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑、ニトロセルロース、デンプン、アラビアゴム等を用いることが出来る。乳化剤、分散剤としては、通常界面活性剤を使用することが出来、例えば、高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタイン等の陰イオン系界面活性剤；陽イオン系界面活性剤；非イオン系界面活性剤；または両性イオン系界面活性剤等を用いることが出来る。

また、ポリオキシエチレンオニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル等の展着剤；ジアルキルスルホサクシネート等の湿展剤；カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の固着剤；リグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の崩壊剤を用いることが出来る。

本発明の農園芸用殺虫剤における有効成分の含有量は0.1～99.5%の範囲から選ばれ、製剤形態、施用方法等の種々の条件によ

り適宜決定すればよいが、例えば、粉剤では約0.5～20重量%程度、好ましくは1～10重量%程度、水和剤では約1～90重量%程度、好ましくは10～80重量%、乳剤では1～90重量%程度、好ましくは10～40重量%の有効成分を含有するように製造することが好適である。

例えば、乳剤の場合、有効成分である上記化合物に対して溶剤及び界面活性剤等を混合して原液の乳剤を製造することが出来、さらにこの原液を使用に際して所定濃度に希釈して施用することが出来る。水和剤の場合、有効成分の上記化合物、固形坦体及び界面活性剤等を混合して原液を製造し、さらにこの原液を使用に際して所定濃度に希釈して施用することが出来る。粉剤の場合、有効成分である上記化合物及び固形坦体等を混合してそのまま施用する事が出来、粒剤の場合には有効成分の上記化合物、固形坦体及び界面活性剤等を混合して造粒する事により製造し、そのまま施用することが出来る。もつとも、上記の各製剤形態の製造方法は上記のものに限定されることはなく、有効成分の種類や施用目的に応じて当業者が適宜選択することができるものである。

本発明の農園芸用殺虫剤には、有効成分である本発明の化合物以外に他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、昆虫生育調整剤、肥料、土壌改良剤等の任意の有効成分を配合してもよい。

本発明の農園芸用殺虫剤の施用方法は、特に限定されるものではなく、茎葉散布、水面施用、土壌処理、種子処理等のいずれの方法でも施用する事が出来る。例えば、茎葉散布の場合、5～1000ppm、好ましくは10～500ppmの濃度範囲の溶液を10アール当たり100～200L程度の施用量で用いることが出来る。水面施用の場合の施用量は通常、有効成分が5～15%の粒剤では10アール当たり1～10Kgである。土壌処理の場合、5～1000ppmの濃度範囲の溶液を1m²当たり1～10L程度の施用量で用いることが出来る。種子処理の場合、種子重量1Kg当たり10～1000ppmの

濃度範囲の溶液を10～100ml程度施用処理することが出来る。

本発明の家畜、ペット用殺虫剤の施用方法は特に限定されるものではなく、ペットの首輪に塗布する方法、家畜等に散布する方法等のいずれの方法でも施用することが出来る。

- 5 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は以下の実施例に限定されることはない。

実施例1 (1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒリシ
ルメチルアミノ)ピラゾール)の製造)

- 10 1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-アミノピラゾール2.0g、
ヒリシソ-4-アルデヒド0.7gとトルエン50mlの混合物にp-トルエン
スルホン酸を加え、5時間加熱還流した。不溶物を除去後、溶媒を
減圧留去し、残さをヘキサンと少量のクロロホルムで洗浄し、粗
な 1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒリシ
ルメチルアミノ)ピラゾール2.0gを得た。
15

融点 : 194～195℃

¹H NMR(CDC13) : 6.87(1H, s), 7.57(2H, d), 7.79(2H, s), 8.69(1H,
s), 8.76(2H, d)

- 20 1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒリシ
ルメチルアミノ)ピラゾール1.7gのメタノール20ml溶液に水素化ほう素ナトリ
ウム0.3gを徐々に加えた。室温にて1時間攪拌後、氷を加えた
後濃塩酸を徐々に加え、中和した。酢酸エチルを加え、抽出した。
有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。
25 残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、1-(2,6-
ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒリシ
ルメチルアミノ)ピラゾール1.5
gを得た。

融点 : >300℃

- ¹H NMR(CDC13) : 3.98(1H, t), 4.37(2H, d), 5.80(1H, s), 7.22
30 (2H, d), 7.80(2H, s), 8.59(2H, d)

実施例 2 (1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-(4-ヒリシメチルアミノ)ピラゾール (化合物 No. 1) の製造)

- 5 上記実施例 1 で得られた、1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒリシメチルアミノ)ピラゾール 0.5 g をジクロロメタン 10 ml 中に懸濁し、塩化トリフルオロメチルスルフェニル 0.2 g のジクロロメタン 10 ml を -20℃ にて滴下した。冷浴をはずし、3 時間攪拌後、氷水を加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、
10 下記表 1 に記載の化合物 (No. 1) 0.4 g を得た。上記化合物の NMR は以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 4.51 (2H, d), 4.65 (1H, b), 7.05 (2H, d), 7.70 (2H, s), 8.53 (2H, d)

15

実施例 3 (1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-(4-ヒリシメチルアミノ)ピラゾール (化合物 No. 1) の製造)

- 1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-(4-ヒリシメチルアミノ)ピラゾール 2.6 g のメタノール 15 ml 溶液に
20 水素化ホウ素ナトリウム 0.37 g を徐々に加えた。室温にて 3 時間攪拌後、氷を加えた後濃塩酸を徐々に加え、中和した。酢酸エチルを加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記表 1 に記載の化合物 (No. 1) 1.2 g を得た。

25

実施例 4 (1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-[(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチルアミノ]ピラゾール (化合物 No. 2) の製造)

- 1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-[(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチルアミノ]ピラゾール 2.8 g のメタノール
30

1 5 m l 溶液に水素化ホウ素ナトリウム0.37gを徐々に加えた。
室温にて3時間攪拌後、氷を加えた後濃塩酸を徐々に加え、中和
した。酢酸エチルを加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄
後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムク
5 ロマトグラフィーで精製し、下記表1に記載の化合物(No. 2) 1.
4gを得た。上記化合物のNMRは以下の通りであった。
1 H-NMR(CDC1 3) : 3.87(3H, s), 4.32(2H, m), 4.43(1H, b), 5.60(1
H, bs), 6.62(2H, m), 6.83(1H, m), 7.73(2H, s)

10 実施例 5

実施例2～4の方法に準じて表1に記載の化合物を得た。

No. 3

1 H-NMR(CDC1 3) : 4.42(2H, d), 4.54(1H, bt), 7.12(2H, m), 7.29(1
H, m), 7.68(2H, s)

15

No. 4

1 H-NMR(CDC1 3) : 2.32(3H, s), 4.36(2H, d), 4.47(1H, t), 7.0
1(2H, d), 7.10(2H, d), 7.67(2H, s)

20 No. 5

1 H-NMR(CDC1 3) : 1.30(9H, s), 4.38(2H, d), 4.50(1H, m), 7.0
5(2H, d), 7.32(2H, d), 7.69(2H, s)

No. 6

25 1 H-NMR(CDC1 3) : 4.31(2H, d), 4.38(1H, m), 4.83(1H, s), 6.75
(2H, d), 7.01(2H, d), 7.71(2H, s)

No. 7

1 H-NMR(CDC1 3) : 3.79(3H, s), 4.34(2H, d), 4.43(1H, m), 6.8

2 (2H, d), 7.05 (2H, d), 7.70 (2H, s)

No. 8

1 H-NMR(CDC1 3): 1.32 (6H, d), 4.32 (2H, d), 4.40 (1H, m), 4.5
5 1 (1H, m), 6.80 (2H, d), 7.02 (2H, d), 7.71 (1H, s)

No. 9

1 H-NMR(CDC1 3): 4.39 (2H, d), 4.45 (1H, b), 6.9-7.4 (9H, m),
7.73 (2H, s)

10

No. 10

1 H-NMR(CDC1 3): 4.42 (2H, d), 4.48 (1H, m), 7.01 (4H, q), 7.1
5 (2H, d), 7.60 (2H, d), 7.73 (2H, s)

15 No. 11

1 H-NMR(CDC1 3): 4.43 (2H, d), 4.50 (1H, bt), 6.25 6.48 6.76
(1H, t), 7.05 (2H, d), 7.12 (2H, d), 7.70 (2H, s)

No. 12

20 1 H-NMR(CDC1 3): 4.44 (2H, d), 4.57 (1H, t), 7.15 (4H, s), 7.6
9 (2H, s)

No. 13

1 H-NMR(CDC1 3): 4.35 (4H, m), 4.46 (1H, m), 6.87 (2H, d), 7.0
25 9 (2H, d), 7.61 (2H, s)

No. 14

1 H-NMR(CDC1 3): 4.39 (2H, d), 4.49 (1H, t), 6.98 (2H, t), 7.1
0 (2H, m), 7.70 (2H, s)

No. 15

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.41(2\text{H}, \text{d}), 4.52(1\text{H}, \text{b}), 7.06(2\text{H}, \text{d}), 7.27(2\text{H}, \text{d}), 7.69(2\text{H}, \text{s})$

5

No. 16

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): (4.40, 2\text{H}, \text{d}), (4.54, 1\text{H}, \text{m}), (7.00, 2\text{H}, \text{d}), (7.42, 2\text{H}, \text{d}), (7.69, 2\text{H}, \text{s})$

10 No. 17

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.47(2\text{H}, \text{d}), 4.54(1\text{H}, \text{m}), 6.98(1\text{H}, \text{t}), 7.09(1\text{H}, \text{t}), 7.19(1\text{H}, \text{d}), 7.27(1\text{H}, \text{m}), 7.69(2\text{H}, \text{s})$

No. 18

15 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.49(2\text{H}, \text{d}), 7.72(1\text{H}, \text{t}), 7.23(4\text{H}, \text{m}), 7.65(2\text{H}, \text{s})$

No. 19

20 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.52(2\text{H}, \text{d}), 4.68(1\text{H}, \text{t}), 7.24(2\text{H}, \text{d}), 7.55(2\text{H}, \text{d}), 7.66(2\text{H}, \text{s})$

No. 20

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 2.46(3\text{H}, \text{s}), 4.37(2\text{H}, \text{d}), 4.46(1\text{H}, \text{t}), 7.04(2\text{H}, \text{d}), 7.17(2\text{H}, \text{d}), 7.70(2\text{H}, \text{s})$

25

No. 21

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 3.05(3\text{H}, \text{s}), 4.71(2\text{H}, \text{d}), 6.19(1\text{H}, \text{t}), 7.41(2\text{H}, \text{d}), 7.74(2\text{H}, \text{s}), 7.88(2\text{H}, \text{d})$

No. 22

^1H -NMR(CDC13): 1.32 (6H, d), 4.32 (2H, d), 4.40 (1H, m), 4.51 (1H, m), 6.80 (2H, d), 7.02 (2H, d), 7.71 (1H, s)

5 No. 23

^1H -NMR(CDC13): 4.64 (3H, m), 7.33 (2H, d), 7.70 (2H, s), 8.16 (2H, d)

No. 24

10 ^1H -NMR(CDC13): 4.77 (2H, d), 5.01 (1H, m), 7.46 (2H, m), 7.61 (1H, m), 7.66 (2H, s), 8.01 (1H, d)

No. 25

15 ^1H -NMR(CDC13): 4.64 (2H, d), 6.35 (1H, t), 7.43 (2H, d), 7.54 (2H, m), 7.73 (2H, s)

No. 26

20 ^1H -NMR(CDC13): 1.44 (3H, t), 4.04 (2H, q), 4.30 (2H, d), 4.42 (1H, b), 5.65 (1H, s), 6.60 (2H, d), 6.82 (1H, d), 7.71 (2H, s)

No. 27

^1H -NMR(CDC13): 4.47 (2H, d), 4.67 (1H, t), 7.21 (2H, s), 7.31 (1H, s), 7.68 (2H, s)

25 No. 28

^1H -NMR(CDC13): 4.43 (2H, d), 4.63 (1H, b), 6.98 (2H, d), 7.25 (1H, d), 7.70 (2H, s)

No. 29

^1H -NMR(CDC1 3): 4.49(2H, d), 4.60(1H, m), 6.95(3H, m), 7.7
2(2H, s)

No. 30

5 ^1H -NMR(CDC1 3): 4.66(2H, d), 6.48(1H, m), 7.37(1H, dd), 7.
49(1H, d), 7.74(2H, s), 7.76(1H, d)

No. 31

10 ^1H -NMR(CDC1 3): 4.31(2H, d), 4.42(1H, t), 5.95(2H, s), 6.5
9(2H, m), 6.71(1H, d), 7.72(2H, s)

No. 32

15 ^1H -NMR(CDC1 3): 4.59(2H, d), 4.63(1H, m), 7.19(1H, d), 7.4
9(2H, m), 7.60(3H, d), 7.77(3H, m)

No. 33

^1H -NMR(CDC1 3): 4.05(3H, s+b), 7.22(1H, m), 7.48(1H, d),
7.72(2H, s), 8.42(1H, s), 8.53(1H, d)

20 No. 34

^1H -NMR(CDC1 3): 4.60(2H, d), 6.11(1H, b), 7.20(2H, m),
7.67(1H, t), 7.79(2H, s), 8.40(1H, d)

No. 35

25 ^1H -NMR(CDC1 3): 4.65(2H, d), 5.74(1H, t), 7.03(2H, d), 7.7
4(2H, d), 7.77(2H, s)

No. 36

^1H -NMR(CDC1 3): 4.54(2H, d), 4.71(1H, m), 6.98(1H, d), 7.1

1 (1H, s), 7.73 (2H, s), 8.29 (2H, d)

No. 37

1 H—NMR(CDC1 3): 4.45 (1H, b), 4.53 (2H, d), 7.28 (1H, d), 7.4
5 7 (1H, dd), 7.74 (2H, s), 8.20 (1H, d)

No. 38

1 H—NMR(CDC1 3): 3.87 (3H, s), 4.4—4.6 (3H, m), 7.11 (1H, s),
7.25 (1H, d), 7.40 (2H, m), 8.17 (1H, d)
10

No. 39

1 H—NMR(CDC1 3): 2.33 (3H, s), 4.58 (2H, d), 6.45 (1H, m), 6.9
9 (1H, d), 7.05 (1H, d), 7.56 (1H, t), 7.81 (2H, s)

15 No. 40

1 H—NMR(CDC1 3): 4.623 (2H, d), 6.50 (1H, m), 7.12 (2H, s), 7.
77 (2H, s)

No. 41

20 1 H—NMR(CDC1 3): 4.74 (2H, d), 6.09 (1H, m), 7.84 (2H, s), 7.9
6 (1H, s), 8.65 (1H, s)

No. 42

1 H—NMR(CDC1 3): 4.44 (3H, s), 6.17 (1H, d), 6.29 (1H, d), 7.3
25 1 (1H, d), 7.78 (2H, s)

No. 43

1 H—NMR(CDC1 3): 4.28 (1H, bm), 4.29 (2H, d), 6.22 (1H, d), 7.
30 (1H, s), 7.37 (1H, d), 7.77 (2H, s)

No. 44

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 2.21(3\text{H}, \text{s}), 4.36(3\text{H}, \text{bs}), 5.87(1\text{H}, \text{s}), 6.04(1\text{H}, \text{d}), 7.78(2\text{H}, \text{s})$

5

No. 45

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.36(1\text{H}, \text{m}), 4.44(2\text{H}, \text{d}), 6.17(1\text{H}, \text{d}), 6.22(1\text{H}, \text{d}), 7.80(2\text{H}, \text{s})$

10 No. 46

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.38(1\text{H}, \text{b}), 4.45(2\text{H}, \text{d}), 6.23(1\text{H}, \text{s}), 7.31(1\text{H}, \text{s}), 7.79(2\text{H}, \text{s})$

No. 47

15 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.58(1\text{H}, \text{m}), 4.66(2\text{H}, \text{d}), 6.47(1\text{H}, \text{d}), 7.22(1\text{H}, \text{d}), 7.82(2\text{H}, \text{s})$

No. 48

20 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.42(1\text{H}, \text{m}), 4.63(2\text{H}, \text{d}), 6.88(1\text{H}, \text{d}), 6.93(1\text{H}, \text{t}), 7.24(1\text{H}, \text{m}), 7.75(2\text{H}, \text{s})$

No. 49

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.44(3\text{H}, \text{b}), 6.83(1\text{H}, \text{d}), 7.07(1\text{H}, \text{m}), 7.28(1\text{H}, \text{dd}), 7.73(2\text{H}, \text{s})$

25

No. 50

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 2.43(3\text{H}, \text{s}), 4.35(1\text{H}, \text{m}), 4.52(2\text{H}, \text{d}), 6.55(1\text{H}, \text{d}), 6.65(1\text{H}, \text{d}), 7.76(2\text{H}, \text{s})$

No. 51

^1H -NMR(CDC13): 3.84 (3H, s), 4.29 (1H, m), 4.45 (2H, d), 5.17 (1H, d), 6.50 (1H, d), 7.77 (2H, s)

5 No. 52

^1H -NMR(CDC13): 4.38 (1H, t), 4.57 (2H, d), 6.64 (1H, d), 6.87 (1H, d), 7.77 (2H, s)

No. 53

10 ^1H -NMR(CDC13): 4.54 (1H, t), 4.73 (2H, d), 6.85 (1H, d), 7.76 (1H, d), 7.79 (2H, s)

No. 54

15 ^1H -NMR(CDC13): 4.83 (2H, d), 5.17 (1H, t), 7.30 (1H, d), 7.66 (1H, d), 7.76 (2H, s)

No. 55

^1H -NMR(CDC13): 2.27 (3H, s), 2.61 (3H, s), 4.59 (2H, d), 4.97 (1H, b), 7.78 (2H, s)

20

No. 56

^1H -NMR(CDC13): 1.53 (3H, m), 4.28 (1H, t), 4.54 (2H, d), 5.52 (1H, m), 6.91 (1H, s), 7.79 (2H, s)

25 No. 57

^1H -NMR(CDC13): 3.51 (3H, s), 4.01 (1H, t), 4.47 (2H, d), 6.05 (2H, m), 6.63 (1H, t), 7.78 (2H, s)

No. 58

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 1.19(3\text{H}, \text{t}), 2.57(2\text{H}, \text{q}), 3.68(3\text{H}, \text{s}), 4.09(1\text{H}, \text{m}), 4.50(2\text{H}, \text{d}), 5.94(1\text{H}, \text{s}), 7.80(2\text{H}, \text{s})$

No. 59

5 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.34(1\text{H}, \text{t}), 4.58(2\text{H}, \text{d}), 7.12(2\text{H}, \text{m}), 7.22(1\text{H}, \text{d}), 7.38(2\text{H}, \text{m}), 7.66(2\text{H}, \text{s}), 8.14(1\text{H}, \text{b})$

No. 60

10 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 3.75(3\text{H}, \text{s}), 4.33(1\text{H}, \text{m}), 4.56(2\text{H}, \text{d}), 6.96(1\text{H}, \text{s}), 7.12(1\text{H}, \text{t}), 7.26(2\text{H}, \text{m}), 7.37(1\text{H}, \text{d}), 7.65(2\text{H}, \text{s})$

No. 61

15 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 3.81(3\text{H}, \text{s}), 4.30(1\text{H}, \text{t}), 4.56(2\text{H}, \text{d}), 6.84(1\text{H}, \text{s}), 6.89(1\text{H}, \text{dd}), 7.09(1\text{H}, \text{d}), 7.27(1\text{H}, \text{d}), 7.69(2\text{H}, \text{s}), 8.03(1\text{H}, \text{b})$

No. 62

20 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.11(2\text{H}, \text{m}), 6.45(1\text{H}, \text{b}), 6.48(1\text{H}, \text{t}), 6.98(4\text{H}, \text{q}), 7.58(1\text{H}, \text{s}), 7.63(1\text{H}, \text{s})$

No. 63

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 4.61(2\text{H}, \text{m}), 6.58(1\text{H}, \text{t}), 7.4-7.65(5\text{H}, \text{m}), 7.94(1\text{H}, \text{d})$

25 No. 64

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 3.83(3\text{H}, \text{s}), 4.01(2\text{H}, \text{d}), 5.58(1\text{H}, \text{s}), 6.30(1\text{H}, \text{m}), 6.40(1\text{H}, \text{d}), 6.55(1\text{H}, \text{s}), 6.75(1\text{H}, \text{d}), 7.63(1\text{H}, \text{s}), 7.68(1\text{H}, \text{s})$

No. 65

^1H -NMR(CDC13): 4.17 (2H, d), 6.62 (1H, m), 6.89 (2H, d), 7.54 (1H, s), 7.61 (1H, s), 8.47 (2H, d)

5 No. 66

^1H -NMR(CDC13): 4.16 (2H, d), 6.41 (1H, m), 7.19 (1H, m), 7.38 (1H, d), 7.61 (1H, s), 7.67 (1H, s), 8.23 (1H, s), 8.52 (1H, d)

No. 67

10 ^1H -NMR(CDC13): 4.34 (2H, d), 7.00 (1H, b), 7.17 (2H, m), 7.65 (1H, m), 7.71 (1H, s), 7.74 (1H, s), 8.38 (1H, d)

No. 68

15 ^1H -NMR(CDC13): 4.30 (2H, d), 6.21 (1H, t), 6.74 (1H, d), 6.88 (1H, t), 7.21 (1H, d), 7.70 (2H, d)

No. 69

^1H -NMR(CDC13): 4.49 (2H, d), 4.73 (1H, t), 7.04 (2H, d), 7.69 (2H, s), 8.51 (2H, m)

20

No. 70

^1H -NMR(CDC13): 4.50 (2H, d), 4.73 (1H, m), 7.04 (2H, d), 7.69 (2H, s), 8.52 (2H, d)

25 No. 71

^1H -NMR(CDC13): 4.50 (2H, d), 4.75 (1H, t), 7.04 (2H, d), 7.69 (2H, s), 8.52 (2H, d)

No. 72

^1H -NMR(CDC13): 2.25 (3H, s), 4.31 (1H, b), 4.37 (2H, d), 7.14 (2H, m), 7.29 (3H, m), 7.67 (2H, s)

No. 73

5 ^1H -NMR(CDC13): 2.24 (3H, s), 4.40 (1H, m), 4.51 (2H, d), 7.10 (2H, d), 7.70 (2H, s), 8.52 (2H, d)

No. 74

10 ^1H -NMR(CDC13): 1.24 (3H, t), 2.66 (2H, q), 4.45 (2H, d), 4.54 (1H, t), 7.06 (2H, d), 7.66 (2H, s), 8.49 (2H, d)

No. 75

15 ^1H -NMR(CDC13): 1.28 (6H, d), 3.13 (1H, m), 4.39 (2H, d), 4.64 (1H, t), 7.04 (2H, d), 7.64 (2H, s), 8.47 (2H, d)

No. 76

^1H -NMR(CDC13): 3.87 (3H, s), 4.24 (2H, s), 6.87 (2H, d), 7.73 (2H, s), 8.48 (2H, d)

20 No. 77

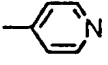
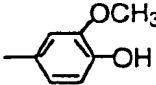
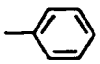
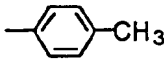
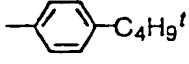
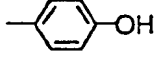
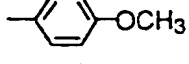
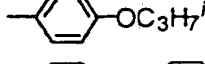
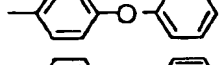
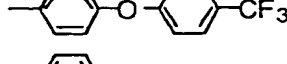
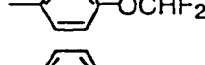

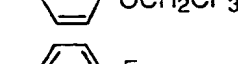

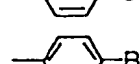

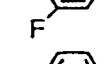
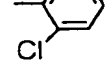
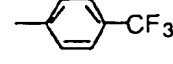
^1H -NMR(CDC13): 2.25 (3H, s), 4.17 (1H, d), 5.16 (1H, d), 6.72 (2H, d), 7.26 (1H, s), 7.71 (1H, s), 8.33 (2H, d)

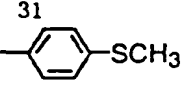
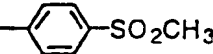
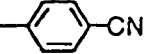
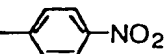
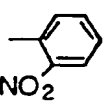
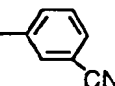
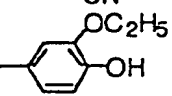
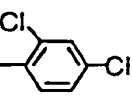
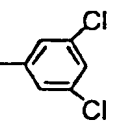
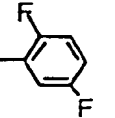
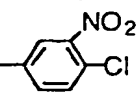
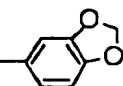
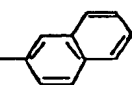


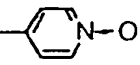
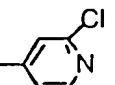
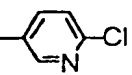
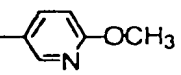
No. 78

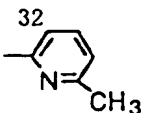
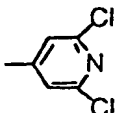
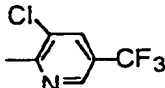


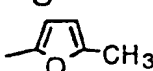
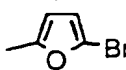
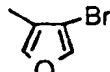
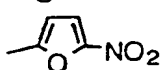


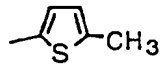
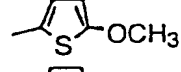
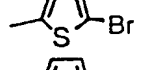
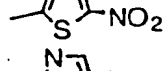

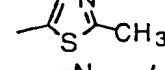
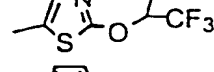
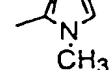
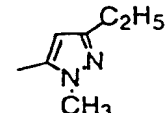
25 ^1H -NMR(CDC13): 4.61 (2H, d), 4.67 (1H, m), 7.49 (2H, m), 7.70 (2H, s), 8.00 (1H, s), 8.13 (1H, m)

表 1

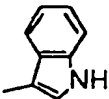
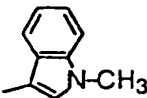
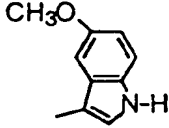
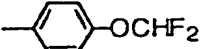

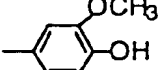













X = CCl, R² = H

化合物No.	S(O)nR ¹	R ³	R ⁴	m.p.(°C)
1	SCF ₃		H	148-150
2	SCF ₃		H	143-145
3	SCF ₃		H	152-154
4	SCF ₃		H	175
5	SCF ₃		H	136-137
6	SCF ₃		H	180-182
7	SCF ₃		H	124-126
8	SCF ₃		H	150-151
9	SCF ₃		H	167-168
10	SCF ₃		H	139-141
11	SCF ₃		H	122-124
12	SCF ₃		H	141-143
13	SCF ₃		H	153-154
14	SCF ₃		H	164
15	SCF ₃		H	158-160
16	SCF ₃		H	157-159
17	SCF ₃		H	140-141
18	SCF ₃		H	168-169
19	SCF ₃		H	158-159

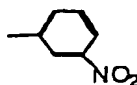
20	SCF ₃		H	157-159
21	SCF ₃		H	216-217
22	SCF ₃		H	174-175
23	SCF ₃		H	169-171
24	SCF ₃		H	157-158
25	SCF ₃		H	226-228
26	SCF ₃		H	125-127
27	SCF ₃		H	197-198
28	SCF ₃		H	174-176
29	SCF ₃		H	156-158
30	SCF ₃		H	236-237
31	SCF ₃		H	141-143
32	SCF ₃		H	159-160
33	SCF ₃		H	148-149
34	SCF ₃		H	131-133
35	SCF ₃		H	191-193
36	SCF ₃		H	181-182
37	SCF ₃		H	129-131
38	SCF ₃		H	143-145

39	SCF ₃		H	117-119
40	SCF ₃		H	216-218
41	SCF ₃		H	121-123
42	SCF ₃		H	144-145
43	SCF ₃		H	152-154
44	SCF ₃		H	131-133
45	SCF ₃		H	141-142
46	SCF ₃		H	157-159
47	SCF ₃		H	154-156
48	SCF ₃		H	171-172
49	SCF ₃		H	169-171
50	SCF ₃		H	173-175
51	SCF ₃		H	152-153
52	SCF ₃		H	160-161
53	SCF ₃		H	177-179
54	SCF ₃		H	148-149
55	SCF ₃		H	201-203
56	SCF ₃		H	181-182
57	SCF ₃		H	120-121
58	SCF ₃		H	179-180

33

59	SCF ₃		H	183-185
60	SCF ₃		H	167-169
61	SCF ₃		H	160-162
62	S(O)CF ₃		H	133-134
63	S(O)CF ₃		H	146-148
64	S(O)CF ₃		H	182-183
65	S(O)CF ₃		H	88-90
66	S(O)CF ₃		H	165-167
67	S(O)CF ₃		H	179-181
68	S(O)CF ₃		H	179-181
69	SCF ₂ CF ₃		H	191-193
70	SCF ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃		H	133-134
71	SCF ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃		H	127-129
72	SCH ₃		H	127-128
73	SCH ₃		H	118-120
74	SC ₂ H ₅		H	139-140
75	SC ₃ H ₇ ⁱ		H	140-142
76	SCF ₃		CH ₃	114-115
77	SCF ₃		COCH ₃	184-186

78

SCF₃

H

206-208

- 5 以下、本発明の化合物を有効成分として含む農園芸用殺虫剤の製剤例、試験例を示すが、本発明化合物の使用形態は下記のものに限定されることはない。

製剤例 1 (水和剤)

- 10 本発明の化合物 20 重量部、カープレックス # 80 (ホワイトカーボン、塩野義製薬株式会社、商品名) 20 重量部、STカオリンクレー (カオリナイト、土屋カオリン社、商品名) 52 重量部、ソルポール 9047K (アニオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名) 5 重量部、ルノックス P65L (アニオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名) 3 重量部を配合し、均一に混合粉碎して、有効成分 20 重量%の水和剤を得た。
- 15

製剤例 2 (粉剤)

- 20 本発明の化合物 2 重量部、クレー (日本タルク社製) 93 重量部、カープレックス # 80 (ホワイトカーボン、塩野義製薬株式会社、商品名) 5 重量部を均一に混合粉碎して、有効成分 2 重量%の粉剤を製造した。

製剤例 3 (乳剤)

- 25 本発明の化合物 20 重量部をキシレン 35 重量部及びジメチルホルムアミド 30 重量部からなる混合溶媒に溶解し、これにソルポール 3005X (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤の混合物、東邦化学株式会社、商品名) 15 重量部を加えて、有効成分 20 重量%の乳剤を得た。

製剤例 4 (フロアブル剤)

本発明の化合物 30 重量部、ソルポール 9047K 5 重量部、
 ソルボン T-20 (非イオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、
 商品名) 3 重量部、エチレングリコール 8 重量部および水 44 重
 5 量部をダイノミル (シンマルエンタープライゼス社製) で混合粉
 砕し、このスラリー状混合物に 1 重量%キサントガム (天然高
 分子) 水溶液 10 重量部を加え、良く混合粉碎して、有効成分 2
 0 重量%のフロアブル剤を得た。

10 試験例 1 : トビイロウンカの幼虫に対する殺虫効果

ガラス円筒 (内径 3 cm X 長さ 17 cm) に稲の芽だし苗をセッ
 トし、トビイロウンカ 4 令 幼虫を 5 頭放虫した。製剤例 3 の処方
 に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液 0.5ml を上
 記のガラス円筒に散布塔 (みずほ理化製) を用いて散布した (1
 15 濃度、2 反復)。25℃の恒温室内に保持し、処理 5 日後に幼虫の
 生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死として殺虫率
 (%) を求めた。結果を表 2 に示す (表中の化合物番号は表 1 に
 対応している)。

表 2

20

化合物 No.	濃度 (ppm)	殺虫率 (%)
1	500	100
2	500	100
25	3	100
	4	100
	5	100
	6	100
	7	100
30	8	100

	1 1	5 0 0	1 0 0
	1 2	5 0 0	1 0 0
	1 3	5 0 0	1 0 0
	1 4	5 0 0	1 0 0
5	1 5	5 0 0	1 0 0
	1 6	5 0 0	1 0 0
	1 7	5 0 0	1 0 0
	1 8	5 0 0	1 0 0
	1 9	5 0 0	1 0 0
10	2 0	5 0 0	1 0 0
	2 2	5 0 0	1 0 0
	2 3	5 0 0	1 0 0
	2 4	5 0 0	1 0 0
	2 5	5 0 0	1 0 0
15	2 6	5 0 0	1 0 0
	2 7	5 0 0	1 0 0
	2 8	5 0 0	1 0 0
	2 9	5 0 0	1 0 0
	3 0	5 0 0	1 0 0
20	3 1	5 0 0	1 0 0
	3 2	5 0 0	1 0 0
	3 3	5 0 0	1 0 0
	3 4	5 0 0	1 0 0
	3 5	5 0 0	1 0 0
25	3 6	5 0 0	1 0 0
	3 7	5 0 0	1 0 0
	3 9	5 0 0	1 0 0
	4 0	5 0 0	1 0 0
	4 1	5 0 0	1 0 0
30	4 2	5 0 0	1 0 0

	4 3	5 0 0	1 0 0
	4 4	5 0 0	1 0 0
	4 5	5 0 0	1 0 0
	4 6	5 0 0	1 0 0
5	4 7	5 0 0	1 0 0
	4 8	5 0 0	1 0 0
	4 9	5 0 0	1 0 0
	5 0	5 0 0	1 0 0
	5 1	5 0 0	1 0 0
10	5 2	5 0 0	1 0 0
	5 4	5 0 0	1 0 0
	5 7	5 0 0	1 0 0
	5 8	5 0 0	1 0 0
	5 9	5 0 0	1 0 0
15	6 0	5 0 0	1 0 0
	6 2	5 0 0	1 0 0
	6 4	5 0 0	1 0 0
	6 5	5 0 0	1 0 0
	6 6	5 0 0	1 0 0
20	6 7	5 0 0	1 0 0
	6 9	5 0 0	1 0 0
	7 3	5 0 0	1 0 0
	7 4	5 0 0	1 0 0
	7 5	5 0 0	1 0 0

25

試験例 2 : コナガの幼虫に対する殺虫効果

製剤例 1 の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液中に、キャベツ切葉（直径 6 cm）を 1 分間浸漬した。

浸漬後風乾しプラスチックカップ（内径 7 cm）にいれ、このカップ

30 プ内にコナガの 3 令幼虫を 5 頭放虫した（1 濃度、2 反復）。2

5℃の恒温室内に 保持し、放虫 4 日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死として殺虫率 (%) を求めた。結果を表 3 に示す (以下の表中、化合物番号は表 1 に対応している)。

		表 3	
	化合物 N o .	濃 度 (ppm)	殺 虫 率 (%)
5	1	5 0 0	1 0 0
	2	5 0 0	1 0 0
	3	5 0 0	1 0 0
	4	5 0 0	1 0 0
	6	5 0 0	1 0 0
10	7	5 0 0	1 0 0
	8	5 0 0	1 0 0
	1 1	5 0 0	1 0 0
	1 2	5 0 0	1 0 0
	1 3	5 0 0	1 0 0
15	1 4	5 0 0	1 0 0
	1 5	5 0 0	1 0 0
	1 6	5 0 0	1 0 0
	1 7	5 0 0	1 0 0
	1 8	5 0 0	1 0 0
20	1 9	5 0 0	1 0 0
	2 0	5 0 0	1 0 0
	2 1	5 0 0	1 0 0
	2 2	5 0 0	1 0 0
	2 3	5 0 0	1 0 0
25	2 4	5 0 0	1 0 0
	2 5	5 0 0	1 0 0
	2 6	5 0 0	1 0 0
	2 7	5 0 0	1 0 0
	2 7	5 0 0	1 0 0
30			

	2 8	5 0 0	1 0 0
	2 9	5 0 0	1 0 0
	3 0	5 0 0	1 0 0
	3 1	5 0 0	1 0 0
5	3 2	5 0 0	1 0 0
	3 3	5 0 0	1 0 0
	3 4	5 0 0	1 0 0
	3 5	5 0 0	1 0 0
	3 6	5 0 0	1 0 0
10	3 7	5 0 0	1 0 0
	3 9	5 0 0	1 0 0
	4 0	5 0 0	1 0 0
	4 1	5 0 0	1 0 0
	4 2	5 0 0	1 0 0
15	4 3	5 0 0	1 0 0
	4 4	5 0 0	1 0 0
	4 5	5 0 0	1 0 0
	4 6	5 0 0	1 0 0
	4 7	5 0 0	1 0 0
20	4 8	5 0 0	1 0 0
	4 9	5 0 0	1 0 0
	5 0	5 0 0	1 0 0
	5 1	5 0 0	1 0 0
	5 2	5 0 0	1 0 0
25	5 4	5 0 0	1 0 0
	5 7	5 0 0	1 0 0
	5 8	5 0 0	1 0 0
	5 9	5 0 0	1 0 0
	6 0	5 0 0	1 0 0
30	6 2	5 0 0	1 0 0

5	6 4	5 0 0	1 0 0
	6 5	5 0 0	1 0 0
	6 6	5 0 0	1 0 0
	6 7	5 0 0	1 0 0
	6 9	5 0 0	1 0 0
	7 0	5 0 0	1 0 0
	7 3	5 0 0	1 0 0
	7 4	5 0 0	1 0 0
	7 5	5 0 0	1 0 0

10

試験例 3 : ハスモンヨトウの幼虫に対する殺虫効果

製剤例 1 の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液中に、キャベツ切葉（直径 6 cm）を 1 分間浸漬した。浸漬後風乾しプラスチックカップ（内径 7 cm）にいれ、このカップ内にハスモンヨトウの 3 令幼虫を 5 頭放虫した（1 濃度、2 反復）。25℃の恒温室内に保持し、放虫 5 日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死として 殺虫率（%）を求めた。結果を表 4 に示す（以下の表中、化合物番号は表 1 に対応している）。

20

表 4

	化合物 N o .	濃度 (ppm)	殺虫率 (%)
25	1	5 0 0	1 0 0
	2	5 0 0	1 0 0
	3	5 0 0	1 0 0
	7	5 0 0	1 0 0
	1 1	5 0 0	1 0 0
	1 5	5 0 0	1 0 0
	1 6	5 0 0	1 0 0
	1 7	5 0 0	1 0 0

30

	1 8	5 0 0	1 0 0
	2 0	5 0 0	1 0 0
	2 2	5 0 0	1 0 0
	2 3	5 0 0	1 0 0
5	2 4	5 0 0	1 0 0
	2 8	5 0 0	1 0 0
	2 9	5 0 0	1 0 0
	3 3	5 0 0	1 0 0
	3 4	5 0 0	1 0 0
10	3 5	5 0 0	1 0 0
	3 6	5 0 0	1 0 0
	3 7	5 0 0	1 0 0
	3 9	5 0 0	1 0 0
	4 0	5 0 0	1 0 0
15	4 2	5 0 0	1 0 0
	4 3	5 0 0	1 0 0
	4 4	5 0 0	1 0 0
	4 5	5 0 0	1 0 0
	4 6	5 0 0	1 0 0
20	4 7	5 0 0	1 0 0
	4 8	5 0 0	1 0 0
	4 9	5 0 0	1 0 0
	5 1	5 0 0	1 0 0
	5 4	5 0 0	1 0 0
25	5 7	5 0 0	1 0 0
	5 9	5 0 0	1 0 0
	6 0	5 0 0	1 0 0
	6 2	5 0 0	1 0 0
	6 5	5 0 0	1 0 0
30	6 6	5 0 0	1 0 0

6 7	5 0 0	1 0 0
6 8	5 0 0	1 0 0
6 9	5 0 0	1 0 0

5 試験例 4 : アズキノウムシの成虫に対する殺虫効果

ガラス円筒（内径 3 cm X 長さ 1 5 cm）にあずき豆 2 個し、アズキノウムシ成虫を 1 0 頭 放虫した。製剤例 3 の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液 0 . 3 ml を上記のガラス円筒に散布塔（みずほ理化製）を用いて散布した（1 濃度、
10 2 反復）。25 ℃の恒温室内に保持し、処理 4 日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死 として殺虫率（%）を求めた。結果を表 5 に示す（表中の化合物番号は表 1 に対応している）。

15 表 5

	化合物 N o .	濃 度 (ppm)	殺 虫 率 (%)
	1	5 0 0	1 0 0
	2	5 0 0	1 0 0
	3	5 0 0	1 0 0
20	4	5 0 0	1 0 0
	5	5 0 0	1 0 0
	6	5 0 0	1 0 0
	7	5 0 0	1 0 0
	8	5 0 0	1 0 0
25	9	5 0 0	1 0 0
	1 0	5 0 0	1 0 0
	1 1	5 0 0	1 0 0
	1 2	5 0 0	1 0 0
	1 3	5 0 0	1 0 0
30	1 4	5 0 0	1 0 0

	1 5	5 0 0	1 0 0
	1 6	5 0 0	1 0 0
	1 7	5 0 0	1 0 0
	1 8	5 0 0	1 0 0
5	1 9	5 0 0	1 0 0
	2 0	5 0 0	1 0 0
	2 1	5 0 0	1 0 0
	2 2	5 0 0	1 0 0
	2 3	5 0 0	1 0 0
10	2 4	5 0 0	1 0 0
	2 5	5 0 0	1 0 0
	2 6	5 0 0	1 0 0
	2 7	5 0 0	1 0 0
	2 8	5 0 0	1 0 0
15	2 9	5 0 0	1 0 0
	3 0	5 0 0	1 0 0
	3 1	5 0 0	1 0 0
	3 2	5 0 0	1 0 0
	3 3	5 0 0	1 0 0
20	3 4	5 0 0	1 0 0
	3 5	5 0 0	1 0 0
	3 6	5 0 0	1 0 0
	3 7	5 0 0	1 0 0
	3 9	5 0 0	1 0 0
25	4 0	5 0 0	1 0 0
	4 1	5 0 0	1 0 0
	4 2	5 0 0	1 0 0
	4 3	5 0 0	1 0 0
	4 4	5 0 0	1 0 0
30	4 5	5 0 0	1 0 0

	4 6	5 0 0	1 0 0
	4 7	5 0 0	1 0 0
	4 8	5 0 0	1 0 0
	4 9	5 0 0	1 0 0
5	5 0	5 0 0	1 0 0
	5 1	5 0 0	1 0 0
	5 2	5 0 0	1 0 0
	5 4	5 0 0	1 0 0
	5 7	5 0 0	1 0 0
10	5 8	5 0 0	1 0 0
	5 9	5 0 0	1 0 0
	6 0	5 0 0	1 0 0
	6 2	5 0 0	1 0 0
	6 4	5 0 0	1 0 0
15	6 5	5 0 0	1 0 0
	6 6	5 0 0	1 0 0
	6 7	5 0 0	1 0 0
	6 9	5 0 0	1 0 0
	7 3	5 0 0	1 0 0
20	7 4	5 0 0	1 0 0

試験例 5 : モモアカアブラムシの幼虫に対する殺虫効果

水を入れたスクリービン（容量：10ml）に、だいこん葉の葉柄部を挿し、モモアカアブラムシを1葉当り5～6頭接種した。

- 25 接種後、ガラス円筒（径：3.5cm、高さ：15cm、メッシュの蓋付き）に入れ、3日間25℃の恒温室内でアブラムシを増殖させた。だいこん葉上のアブラムシ成虫を除去した後、葉を製剤例3の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液に浸漬処理（約5秒間）し、ガラス円筒内に戻した（1濃度、2反復）。
- 30 25℃の恒温室内に保持し、処理後4日目にだいこん葉上

のアブラムシ数を調査し、その結果に基づき殺虫率(%)を求めた。結果を表6に示す(表中の化合物番号は表1に対応している)。

5

表 6

	化合物 N o .	濃 度 (ppm)	殺 虫 率 (%)
	1	5 0 0	1 0 0
	2	5 0 0	1 0 0
	1 1	5 0 0	1 0 0
10	2 4	5 0 0	1 0 0
	4 2	5 0 0	1 0 0
	4 7	5 0 0	1 0 0
	5 7	5 0 0	1 0 0
	6 5	5 0 0	1 0 0
15	7 3	5 0 0	1 0 0

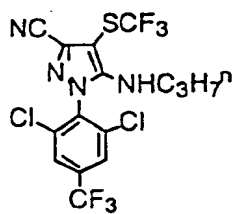
試験例 6 : 低濃度試験

本発明化合物 N o . 2、5 7 を、対照化合物として特開昭 6 3
 ー 3 1 6 7 7 1 に記載の化合物 I、特開平 5 ー 1 4 8 2 4 0 記載
 20 の化合物 I I、I I I を用い、濃度を変えてコナガの幼虫に対す
 る効果を調査した。その結果を表 7 に示す(表中の化合物番号は
 表 1 に対応している)。

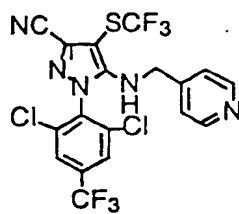
表7

化合物	濃度(ppm)	殺虫率 (%)		
		ハスモンヨトウ	コナガ	モモアカアブラムシ
I	200	100	100	50
	50	100	100	60
	12.5	50	100	50
	3.1	0	100	0
	0.8	—	85	—
	0.2	—	20	—
	0.05	—	—	—
No.1	200	100	100	100
	50	100	100	100
	12.5	100	100	98
	3.1	95	100	—
	0.8	—	100	—
	0.2	—	100	—
	0.05	—	95	—
II	200	100	100	0
	50	100	100	—
	12.5	95	100	—
	3.1	60	100	—
	0.8	—	100	—
	0.2	—	100	—
	0.05	—	80	—
No.57	200	100	100	100
	50	100	100	90
	12.5	70	100	80
	3.1	—	100	—
	0.8	—	100	—
	0.2	—	40	—
	0.05	—	—	—

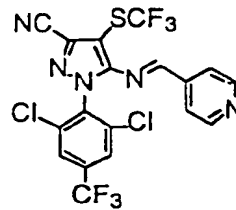
	200	100	100	0
	50	95	100	—
	12.5	65	100	—
	3.1	—	75	—
	0.8	—	20	—
	0.2	—	—	—
III	0.05	—	—	—



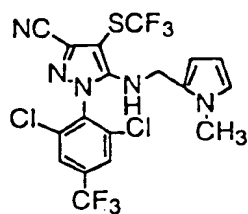
I



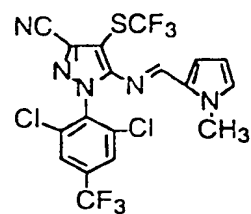
No.1



II



No.57



III


試験例 7 : マウスにおける強制経口投与による単回投与試験例

本発明化合物として No. 1 を用い、マウスにおける急性毒性（経口）を調べた。対照化合物として特開昭 63-316771 号公報に記載の化合物 IV を同様に試験に供した。

- 5 0.5% CMC-Na 水溶液 10 ml に各化合物 300 mg を懸濁させ、CD-1 マウス雄（6 週齢、チャールズリバー社製）にマウス 1 Kg 当たり 10 ml になるように調整液を強制経口投与した（5 匹/群）、投与 7 日後に死亡したマウスの数を調査し、死亡率を求めた。結果を表 8 に示す。

表 8

10

化合物	用量 (mg/kg)	死亡率 (%)
<p>15</p>  <p>IV</p>	300	8
No.2	300	0

20

産業上の利用可能性

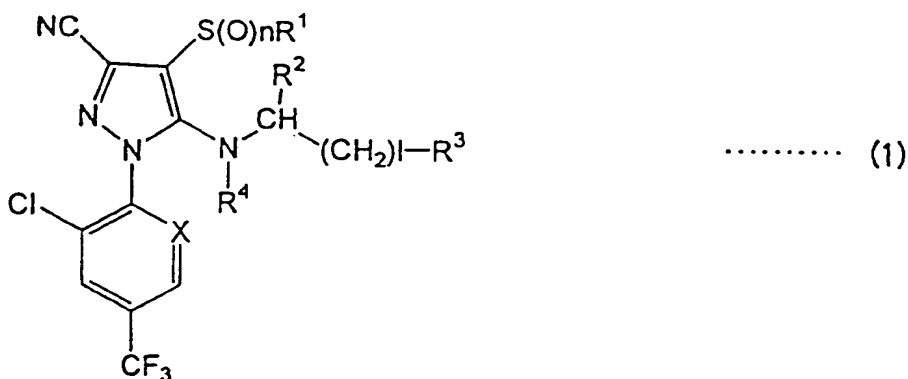
- 25 本発明の 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体は、殺虫効果が優れ、殺虫スペクトラムが広く、かつ安全性が高く、環境への悪影響が少ないという特徴を併せ持つ、新規な有害生物防除剤として有用である。

請求の範囲

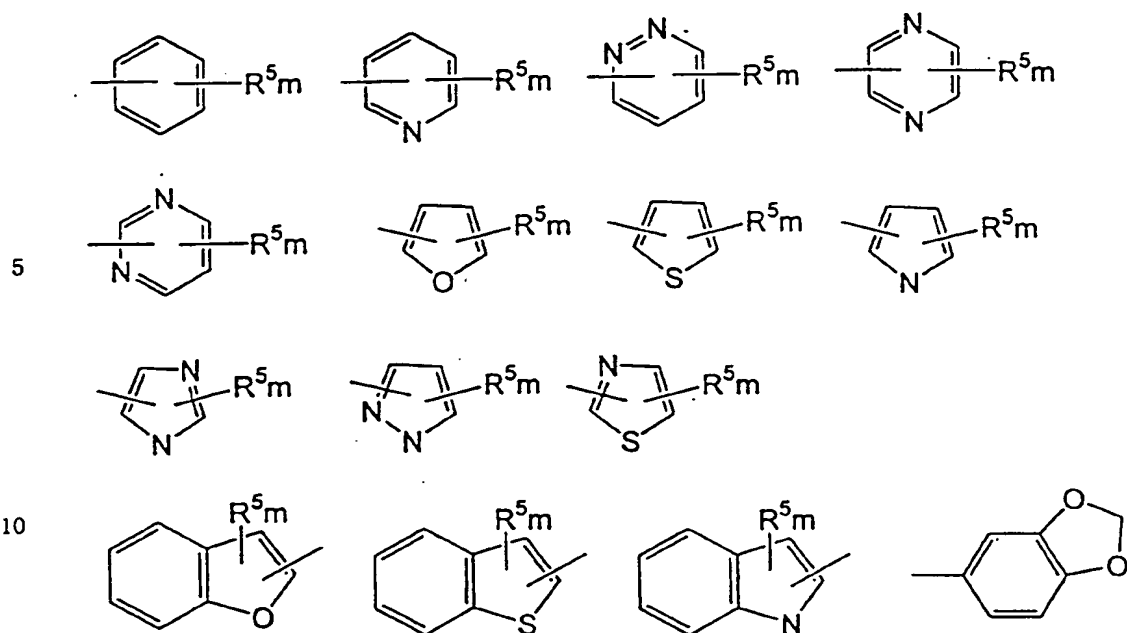
1、 下記一般式(1)で表される1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

5

10

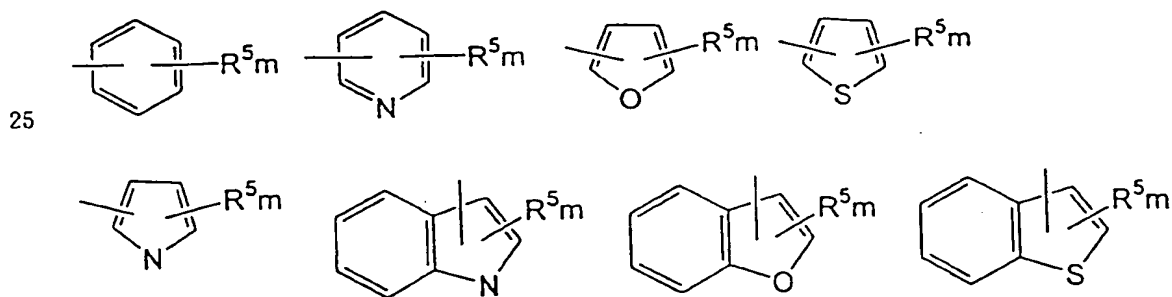


- 15 (上記式中、 R^1 はC1～C4のアルキル基またはC1～C8のハロアルキル基を示し、 R^2 は水素原子またはC1～C4のアルキル基を示す。 R^3 は、水素原子、水酸基、C1～C4のアルキル基、C1～C8のハロアルキル基、C1～C4のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C1～C4のハロアルコキシ基、C1～C4のアルキルチオ基、C1～C4のアルキルスルフィニル基、C1～C4のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基から選ばれる置換基で置換されていてもよい、アリール基またはヘテロアリール基を示す。 R^4 は水素原子、C1～C4のアルキル基またはC1～C5のアシル基を示す。Xは
- 20 窒素原子、または、ハロゲン原子で置換された炭素原子を示す。
- 25 1、nはそれぞれ独立して0、1、2のうちいずれかを示す。)
- 2、 R^2 が水素元素である請求の範囲第1項記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。
- 30 3、 R^3 が



(上記式中 R^5 は、水素原子、水酸基、 $C1 \sim C4$ のアルキル基、 $C1 \sim C8$ のハロアルキル基、 $C1 \sim C4$ のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、 $C1 \sim C4$ のハロアルコキシ基、 $C1 \sim C4$ のアルキルチオ基、 $C1 \sim C4$ のアルキルスルフィニル基、 $C1 \sim C4$ のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示す。 m は 0、1、2 のうちいずれかを示す。) である請求の範囲第 1 項記載の 1-アリアル-3-シアノ-5-(ヘト)アリアルアルキルアミノピラゾール誘導体。

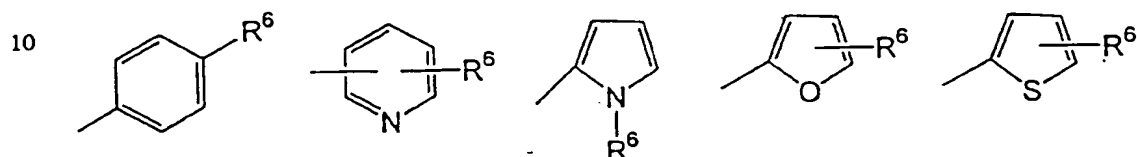
4、 R^3 が



30 (上記式中 R^5 は、水素原子、水酸基、 $C1 \sim C4$ のアルキル基、

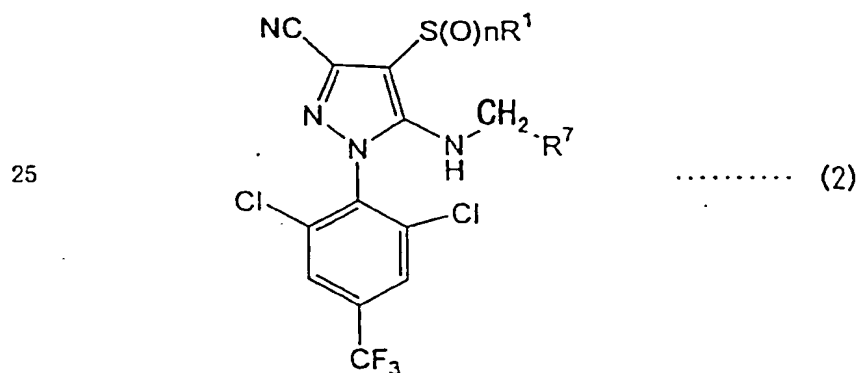
C 1 ~ C 8 のハロアルキル基、C 1 ~ C 4 のアルコキシ基、置換
 されていてもよいフェノキシ基、C 1 ~ C 4 のハロアルコキシ基、
 C 1 ~ C 4 のアルキルチオ基、C 1 ~ C 4 のアルキルスルフィニル
 基、C 1 ~ C 4 のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ
 5 基またはシアノ基を示す。m は 0、1、2 のうちいずれかを示
 す。) である請求の範囲第 1 項記載の 1 - アリール - 3 - シアノ
 - 5 - (ヘト) アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

5、 R³ が

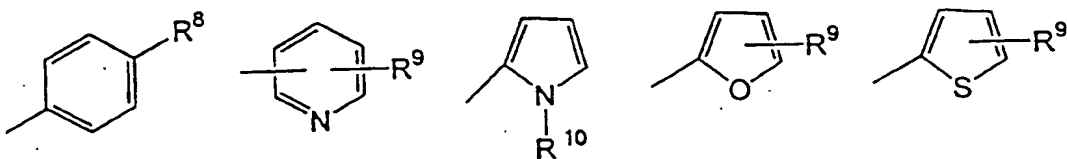


(上記式中 R⁶ は、水素原子、水酸基、C 1 ~ C 2 のアルキル基、
 15 C 1 ~ C 2 のアルコキシ基、C 1 ~ C 2 のハロアルコキシ基、C
 1 ~ C 2 のアルキルチオ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシア
 ノ基を示す。) である請求の範囲第 1 項記載の 1 - アリール - 3
 - シアノ - 5 - (ヘト) アリールアルキルアミノピラゾール誘導
 体。

20 6、 下記一般式 (2)

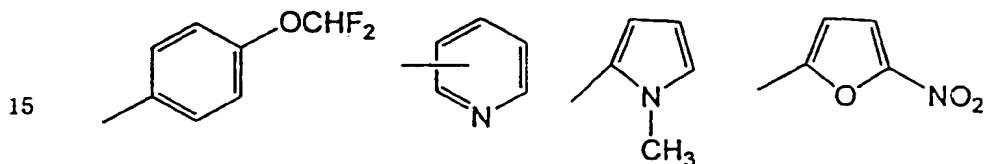


(上記式中 R^7 は、



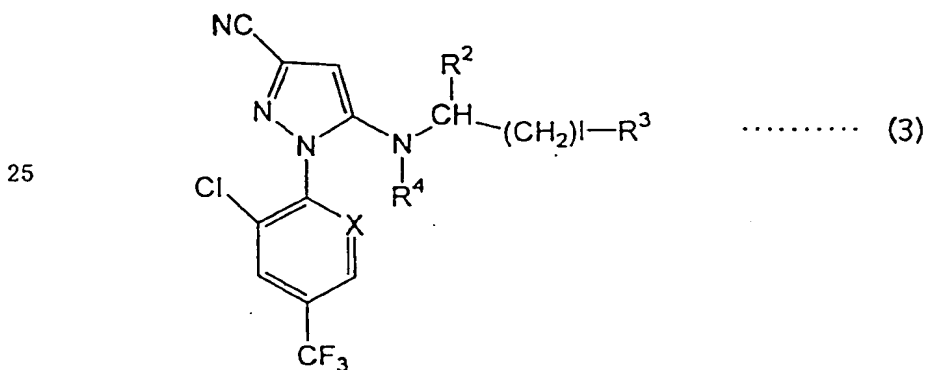
であり、 R^8 はC1～C2のアルコキシ基、C1～C2のハロアルコキシ基、C1～C2のアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基、 R^9 は水素原子、水酸基、C1～C2のアルコキシ基、C1～C2のハロアルコキシ基またはニトロ基、 R^{10} はC1～C2のアルキル基を示す。)で表される1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

7、 R^7 が



である請求の範囲第6項記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

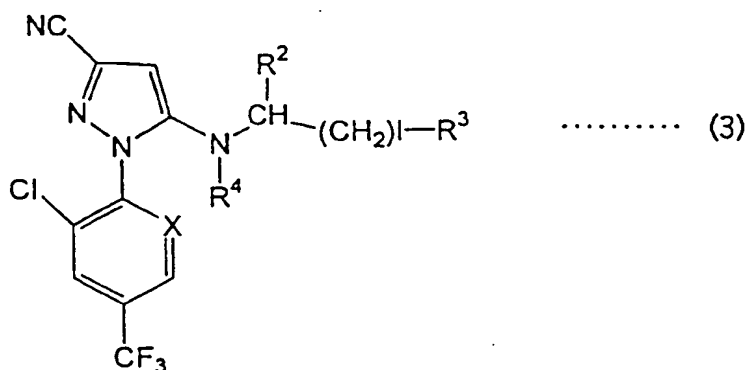
20 8、下記一般式(3)



(上記式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 及び l はそれぞれ請求の範囲第1項で示した通りである。)で表される1-アリールー3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。
9、下記一般式(3)

5

10



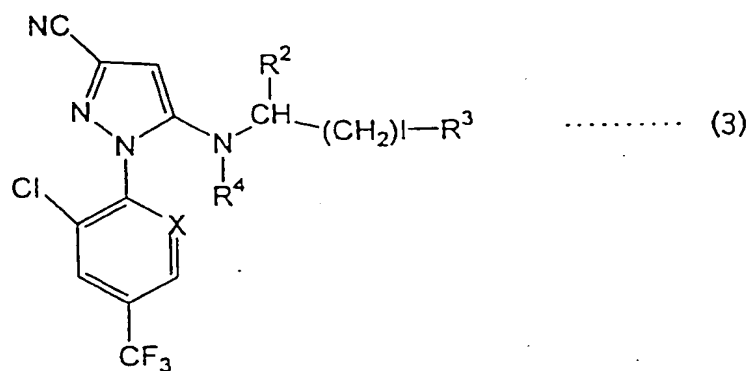
(上記式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 及び l はそれぞれ請求の範囲第1項で示した通りである。)で表される化合物を $R^1S(O)_n-Y$ (式中、 R^1 及び n は請求項1で示したとおりであり、 Y はハロゲン原子、水酸基又はその塩、あるいはジアルキルアミノ基を示す)と反応させて得られることを特徴とする請求の範囲第1項記載の1-アリールー3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

20

10、下記一般式(3)

25

30



- (上記式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 及び l はそれぞれ請求の範囲第1項で示した通りである。)で表される化合物を $R^1S(O)_n-Y$ (式中、 R^1 及び n は請求の範囲第1項で示したとおりであり、 Y はハロゲン原子、水酸基又はその塩、あるいはジアルキルアミノ基を示す)と反応させることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の化合物の製造方法。
- 5 11、請求の範囲第1項に記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体を有効成分として含む有害生物防除剤。
- 10 12、請求の範囲第1項に記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体を有効成分として含む殺虫剤。
- 15 13、請求の範囲第1項に記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体を有効成分として含む農園芸用殺虫剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C07D231/44, 401/12, 403/12, 405/12, 409/12, 417/12, 231/38, A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C07D231/44, 401/12, 403/12, 405/12, 409/12, 417/12, 231/38, A01N43/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L (QUESTEL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 63-316771, A (May & Baker Ltd.), December 26, 1988 (26. 12. 88) & EP, 295117, A	1-13
X	JP, 7-278106, A (Rhone-Poulenc Agrochim), October 24, 1995 (24. 10. 95) & EP, 668269, A & US, 5618945, A	8-10
Y	JP, 62-228065, A (May & Baker Ltd.), October 6, 1987 (06. 10. 87) & WO, 87/03781, A1 & EP, 234119, A	1-13
Y	JP, 1-47768, A (Bayer AG.), February 22, 1989 (22. 02. 89) & EP, 301339, A & DE, 3724920, A	1-13
Y	JP, 3-118369, A (Rhone-Poulenc Agriculture Ltd.), May 20, 1991 (20. 05. 91) & EP, 418016, A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
June 4, 1998 (04. 06. 98)

Date of mailing of the international search report
June 16, 1998 (16. 06. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01582

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-148240, A (Rhone-Poulenc Agrochim), June 15, 1993 (15. 06. 93) & EP, 511845, A & US, 5236938, A	1-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/01582

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C 07 D 231/44, 401/12, 403/12, 405/12,
409/12, 417/12, 231/38, A 01 N 43/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C 07 D 231/44, 401/12, 403/12, 405/12,
409/12, 417/12, 231/38, A 01 N 43/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (QUESTEL)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 63-316771, A (メイ・アンド・ベーカー・リミテ ッド) 26. 12月. 1988 (26. 12. 88) & EP, 29 5117, A	1-13
X	J P, 7-278106, A (ローヌ・ブーラン・アグロシミ)、 24. 10月. 1995 (24. 10. 95) & EP, 66826 9, A & US, 5618945, A	8-10
Y	J P, 62-228065, A (メイ・アンド・ベーカー・リミテ ッド)、6. 10月. 1987 (06. 10. 87) & WO, 87 /03781, A1 & EP, 234119, A	1-13
Y	J P, 1-47768, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフ ト)、22. 2月. 1989 (22. 02. 89) & EP, 301 339, A & DE, 3724920, A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも
の「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 06. 98

国際調査報告の発送日

16.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 整 博

4 C

7019

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 3-118369, A (ローヌーブーラン・アグリカルチャー・リミテッド)、20. 5月. 1991 (20. 05. 91) & EP, 418016, A	1-13
Y	JP, 5-148240, A (ローヌーブーラン・アグロシミ)、15. 6月. 1993 (15. 06. 93) & EP, 511845, A&US, 5236938, A	1-13